„Über Kondensationen von p-Methylchinaldin mit ringförmigen organischen Aldehyden und Reduktion der entstandenen Basen."

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Donnerstag, den 20. Juli 1905, Vormittags 11 Uhr,

ACAD. LUGD. BAT BIBL

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Georg Gasda,

Assistent am milchwirtschaftlichen Institut zu Proskau.

Opponenten:

cand. phil. **Max Knoch,**

Dr. phil. **Albert Schmidt.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1905

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
der Universität Breslau.

Referent: Prof. **Dr. Gadamer.**

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Dem Direktor dieses Institutes,

Herrn Geheimrat **Prof. Dr. A. Ladenburg,**

fühle ich mich für das mir entgegengebrachte Wohlwollen zu grossem Danke verpflichtet.

Auch Herrn

Privatdozenten **Dr. W. Herz**

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Den aufrichtigsten Dank spreche ich bei dieser Gelegenheit auch

Herrn Prof. **Dr. C. Hintze**

aus, dessen ausserordentlich wohlwollendes Interesse mir stets in Erinnerung bleiben wird.

Ebenso danke ich Herrn

Dr. G. Baumann

für das mir bewiesene Interesse und seine stete Liebenswürdigkeit aufs herzlichste.

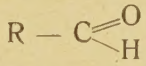
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548202_0117

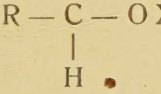
Meiner Mutter.

Unter dem Begriffe Kondensation fassen wir in der Chemie nach Ladenburg[1]) alle jene Reaktionen zusammen, bei denen sich mehrere gleiche oder chemisch ähnliche Moleküle zuweilen unter Austritt einfacher Moleküle (Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, etc.) zu einem Molekül vereinen.

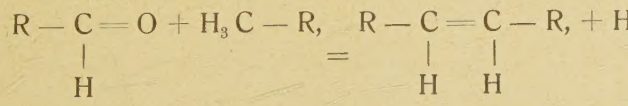
Eine Körperklasse, die sich durch ihre Kondensationsfähigkeit besonders auszeichnet, ist die der Aldehyde, deren doppelt gebundener Sauerstoff



sich leicht entweder mit einer Bindung vom Kohlenstoff löst und mit einem andern einwertigen Komplex, X, verbindet,



oder aber mit zwei Wasserstoffatomen anderer Gruppen als H_2O austritt, während die beiden Reste zu einem neuen Körper zusammentreten, z. B.



Man unterscheidet dementsprechend zwischen Aldol[2])- und Aldehydkondensationen (ohne und mit Wasserabspaltung).

---

[1]) Handwörterbuch der Chemie 3,48.

[2]) Wurtz, Jahresberichte 1872,448.

Die zweite zu derartigen Kondensationen benutzte Komponente war häufig eine reine oder alkylierte organische Base. Bekannt sind ja die Schiff'schen[1]) Basen und die wohl hauptsächlich von Ladenburg und seinen Schülern dargestellten Kondensationsabkömmlinge von Pyridin- und Chinolinbasen mit allen möglichen Aldehyden. Dass die Reaktionsfähigkeit dieser ringförmigen Basen nicht ihrem Kern, sondern einer in ihn eingeführten Alkylgruppe zukommt, haben schon E. Jacobsohn und C. L. Reimer[2]) im Jahre 1883 nachgewiesen. Sie erhielten beim Erhitzen von rohem Steinkohlenteer-Chinolin mit Phtalsäureanhydrid einen gelben Farbstoff, das Chinolingelb, und zeigten in der Folge, dass reines Chinolin mit Phtalsäureanhydrid nicht reagiert, während Chinaldin unter gleichen Bedingungen prompt den gelben Farbstoff lieferte, dass also die Entstehung des Chinolingelb aus dem rohen Steinkohlenteer-Chinolin nur auf dessen Gehalt an Chinaldin zurückzuführen ist.

Im Laufe der Zeit hat sich dann herausgestellt, dass es bei den alkylierten Pyridin- und Chinolinbasen nicht gleichgiltig ist, in welcher Stellung zum Stickstoff sich die Alkylgruppe befindet. Die α-Stellung ist in beiden Reihen die reaktionsfähigste. Die β-Stellung hat bisher noch gar nicht, die γ-Stellung nur in geringem Grade kondensiert werden können.

Die grundlegenden Arbeiten in beiden Reihen wurden von Jacobsohn und Reimer[3]), die dem von ihnen gefundenen Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Chinaldin den Namen Benzilidenchinaldin gaben, und von Ladenburg[4]) erbracht, der die in der Chinolinreihe erprobte Methode auf die Pyridinreihe ausdehnte.

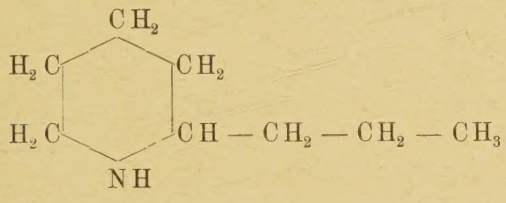
Dieses Unternehmen zeitigte überraschend schnell einen der grössten Erfolge, der auf diesem Gebiete der

[1]) Ann. Chem. Suppl. Bd. III. 343.
[2]) Ber. 16.2. 2602.
[3]) Ber. 16,1086, und 2606.
[4]) Ber. 19,2578.

Chemie je erreicht worden ist. Den für die Medizin so wichtigen Pflanzenalkaloiden stand man bisher völlig ratlos gegenüber. Erst im Jahre 1881 gelang es Hofmann die richtige Zusammensetzung eines von ihnen, des Coniins, zu ermitteln.

Ladenburg erkannte es richtig als Propylpiperidin, und im Jahre 1886 konnte er den experimentellen Beweis für seine Behauptung, zugleich die erste Synthese eines Pflanzenalkaloids, durch Anwendung der nach ihm benannten Reduktionsmethode[1]) erbringen.

An Methoden zur Hydrierung von ringförmigen Verbindungen hatte es ja bisher nicht gefehlt, aber die Ausführung dieser Reduktion konnte mit den bisher üblichen Mitteln nicht erreicht werden. Mit Natrium und absolutem Alkohol gelang es endlich Ladenburg α-Allylpyridin, das durch Kondensation von α-Picolin und Paraldehyd erhalten wurde, zu α-Normal-Propylpiperidin zu reduzieren. Das Reduktionsprodukt erwies sich als mit dem aus conium maculatum gewonnenen inaktiven Coniin



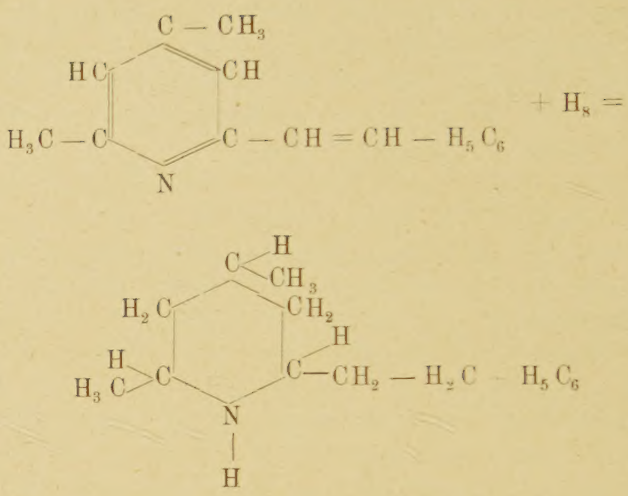
identisch.

Ladenburgs Reduktionsmethode wurde dann vielfach besonders auf die Kondensationsprodukte aus der Pyridinreihe angewendet und ergab in den weitaus meisten Fällen die besten Resultate.

Freilich blieben auch Misserfolge nicht aus. So erhielt Dubke[2]) bei seinen Versuchen, Dimethylstilbazol zum Dimethylstilbazolin zu reduzieren

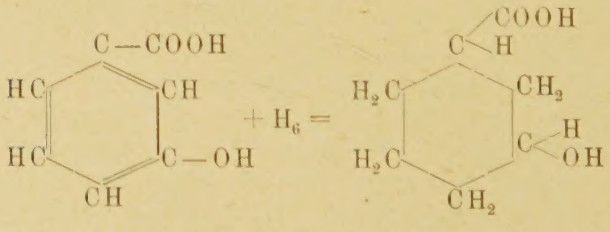
---

[1]) Ann. 247,80.
[2]) Ber. 27,83.



aus 10 gr. Ausgangsmaterial nur so viel Reaktionsprodukt, dass es gerade zu einer Analyse langte.

Auch in der Benzolreihe hat, obgleich das Benzol selbst doch nur sehr schwer hydrierbar ist, Ladenburgs Reduktionsmethode Erfolge aufzuweisen. Einhorn[1]) reduziert z. B. die m-Oxybenzoesäure mit Natrium und Alkohol zur Hexahydro-m-Oxybenzoësäure



Trotz der starken Wasserstoffanlagerung bleibt hier die Hydroxylgruppe intakt. Bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure, einem der stärksten Reduktionsmittel, das wir kennen, würden wir gerade das Gegenteil davon erreichen, die O H - Gruppe würde reduziert werden, während der Kern unverändert bleiben würde.

[1]) D.R.P. 81443.

Zur Reduktion der Körper aus der Chinolinreihe findet man häufiger Zinn und Salzsäure als Natrium und Alkohol angewendet. Angaben wie die von Methner[1]), der bei den Reduktionsversuchen von Vinylchinolin

$$C_9H_6N - CH = CH_2$$

mit Natrium und Alkohol überhaupt nichts erzielte, sind freilich geeignet Versuche in dieser Richtung als wenig aussichtsvoll erscheinen zu lassen. Für die von mir dargestellten Basen aus der Chinolinreihe erwies sich Ladenburgs Reduktionsmethode ebenso brauchbar wie sie es in der Pyridinreihe ist. Die Ausbeuten blieben nicht hinter 80 % zurück und überstiegen bei der einen Base sogar 90 %.

In einem Falle versagte die Methode allerdings, da ergaben aber die Reduktionsversuche mit Zinn und Salzsäure ebenfalls kein Resultat.

In der aliphatischen Reihe erlangte Ladenburgs Methode den ersten grossen Erfolg mit der Aufspaltung des Cyanrestes - CN zum Amidrest - $CH_2 - NH_2$, die Ladenburg[2]) durch Darstellung des Pentamethylendiamins

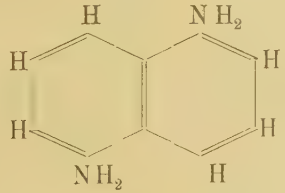
$$H_2N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$$

aus Trimethylencyanid

$$NC - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN$$

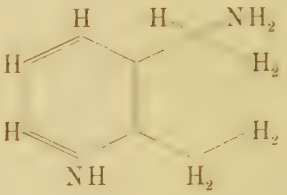
ausführte.

Eine von Ladenbug und Wischnegradsky angegebene Modifikation der Ladenburgschen Methode hat Bamberger[3]) zur Hydrierung von Naphtalinderivaten benutzt. Er gelangte damit vom 1,5-Naphtylendiamin



[1]) Ber. 27.2692.
[2]) Ber. 27,78.
[3]) Ber. 20,2916 u. 22,944.

durch Addition von vier Wasserstoffatomen zum Tetrahydronaphtylendiamin



Wegen der bequemeren Arbeitsweise hält Bamberger dieses Reduktionsverfahren der Hydrierungsweise mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, die sonst zu gleichen Resultaten führt, bei deren Anwendung man aber mit Einschmelzröhren arbeiten muss, für überlegen. In einzelnen Fällen erzielt man durch Anwendung von Natrium und Amylalkohol zur Reduktion Erfolge, die man bei Verwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor vergebens erstrebt. So nimmt das Reten, welches der genannten Säure bei 100° widerstrebt, nach der Methode von Ladenburg und Wischnegradsky behandelt vier Wasserstoffatome auf, und das der Hydrierung bisher ganz unzugängliche Diphenyl, das durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 280° nicht beeinflusst wird, kann nach diesem Verfahren mit Leichtigkeit in das Tetrahydroderivat übergeführt werden. Anthracen nimmt dagegen so nur zwei Wasserstoffatome auf, während Jodwasserstoff und Phosphor hier imstande sind, eine völlige Hydrierung zu vermitteln. Zum Teil lassen sich auch die so schwer hydrierbaren einringigen Körper mittels Natrium und Amylalkohol in wasserstoffreichere Körper verwandeln. Markownikoff[1]) hat auf diesem Wege die früher sehr schwer zugängliche Hexhydrobenzoësäure erhalten.

Im Gegensatz zu dem Verhalten des Anilins steht dieser Methode gegenüber dasjenige der Sulfanilsäure,

[1]) Ber. 25,3356.

deren Hydrierung durch Einhorn und Meyerberg[1]) ausgeführt wurde. Einhorn und Willstätter[2]) haben dann gezeigt, dass Amido- und andere Oxybenzoësäuren auf diesem Wege hydriert werden können.

Zu möglichst energischen Kernhydrierungen der oben erwähnten Kondensationen wird wohl hauptsächlich die Methode von Ladenburg herangezogen. Man erreicht denselben Effekt allerdings manchmal auch durch Anwendung allgemeiner giltiger Reduktionsmittel.

In den vorhergehenden Zeilen ist wiederholt die Reduktionswirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor vergleichsweise angeführt worden.

Berthelot[3]), der die Verwendbarkeit der Jodwasserstoffsäure zu Reduktionszwecken zuerst erkannte, glaubte mit ihrer Hilfe jeden organischen Körper in einen Kohlenwasserstoff überführen zu können, der die gleiche Menge Kohlenstoff und die grösstmögliche Menge Wasserstoff enthält. Sie liesse, so meint er, sich anwenden, von den Alkoholen und fetten Säuren bis zu den aromatischen Verbindungen, mit ihr könne sogar am Amid und Cyan Wasserstoff addiert werden. Er führte selbst eine Menge Reduktionen unter Anwendung von Jodwasserstoffsäure aus, so Glycerin zu Propan, Methylamin zu Methan und Ammoniak, Anilin zu Benzol und Ammoniak etc.

Später nahm v. Bayer[4]) seine Arbeiten wieder auf und suchte auch einige Uebelstände, die sich herausgestellt hatten, abzuschaffen. Er setzte, um die schädigende Einwirkung des frei werdenden Jods und des anwesenden Wassers zu beseitigen, Jodphosphonium zu der Jodwasserstofflösung hinzu. Nach Hofmanns Versuchen verwandelt sich dann das frei werdende Jod durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor sofort wieder in Jodphosphonium. Die reduzierende Kraft dieses

[1]) Ber. **27**.2466.
[2]) Ber. **27**,331.
[3]) J. pr. Ch. **1**. 104,103.
[4]) Ann. **155**,267.

Gemisches erwies sich aber nicht als so wirkungsvoll wie die der Jodwasserstoffsäure.

Dagegen bewährte sich der von Lautemann[1]) vorgeschlagene Zusatz von Phosphor zu der Jodwasserstoffsäure vortrefflich.

Der Phosphor tritt dabei mit dem frei werdenden Jod zu Jodphosphor zusammen, der mit dem aus der wässrigen Jodwasserstoffsäure stammenden Wasser sich sofort wieder zu Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure umsetzt.

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3.$$

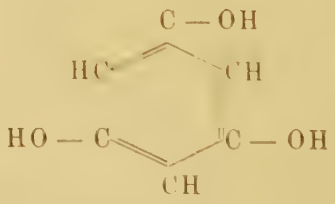
Lucas[2]) benutzte diese Angabe und erhielt dadurch die höchstmögliche Hydrierungsstufe

$$C_{14}H_{24}$$

beim Anthracen.

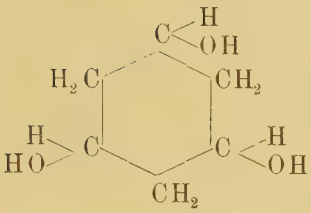
Ein weiteres hierher gehörendes Reduktionsmittel ist das Natriumamalgam.

Bayer und Tutein[3]) stellten mit seiner Hilfe in wässriger Lösung aus der Oxyterephtalsäure die Tetrahydrooxyterephtalsäure dar. Wislicenus[4]) gelang es das Phloroplucin



durch Einführung von sechs Wasserstoffatomen mittels Natriumamalgam in schwach saurer, annähernd neutraler Lösung zum Cyclohexantriol oder Phloroglucit

[1]) Ann. 125,9.
[2]) Ber. 21,2510.
[3]) Ber. 22,2180.
[4]) Ber. 27,357.



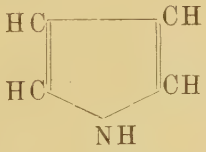
zu reduzieren.

Ashan[1]) endlich führt die Benzoësäure durch Hydrierung mit Natriumamalgam in die Tetrahydrobenzoësäure über.

Auch die Technik bedient sich dieses Reduktionsmittels, wie z. B. ein Patent[2]) zur Darstellung von Dihydroresorcin aus Resorcin beweist.

Auch diese Methode wirkt, wie die angeführten Beispiele zeigen, auf ringförmige Atomkomplexe stark hydrierend ein, ohne die Hydroxyle anzugreifen.

Die stark reduzierende Kraft des Zinkstaubes hat ebenfalls schon zu Kernhydrierungen Veranlassung gegeben. So haben Ciamician und Dennstedt[3]) und Knorr und Rabe[4]) Zinkstaub und Eisessig oder verdünnte Mineralsäuren benutzt um Pyrol



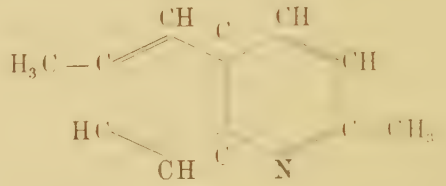
und seine Homologen zu Pyrolinen

zu reduzieren.

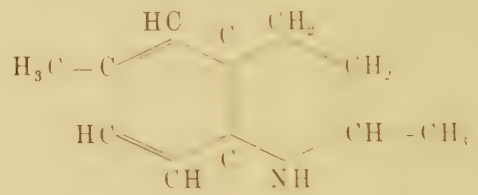
---

[1]) Ber. **24**,1865.
[2]) D.R.P. 77317.
[3]) Ber. **16**,1536; u. **30**,1588.
[4]) D.R.P. 116335 u. Ber. **18**,1565.

Zinn und Salzsäure sind schon gelegentlich der Besprechung von Ladenburgs Reduktionsmethode als Hydrierungsmittel für ringförmige Komplexe erwähnt worden. Doebner und v. Miller[1]) wandten diese Methode z. B. bei der Reduktion des von ihnen dargestellten p-Methylchinaldins



zum Tetrahydro-p-Methylchinaldin



an.

In neuester Zeit haben Sabatier und Senderens[2]) auch einen Weg gefunden, das der Reduktion so schwer zugängliche Anilin und seine Homologen direkt zu hydrieren. Sie leiten zu diesem Zwecke Anilindampf und Wasserstoff über metallisches Nickel, das auf etwa 190° erhitzt ist, und erhalten dabei direkt ein Hexahydroderivat.

In den folgenden Zeilen will ich jetzt meine eigenen Erfahrungen bei Kondensations- und Reduktionsversuchen in der Chinolinreihe niederlegen.

[1]) Ber. 16,2471.

[2]) Compt. rend. 138,457–60 u. 1257–59.

Ueber Kondensationen von p-Methylchinaldin mit aromatischen Aldehyden.

Darstellung der Ausgangsbase.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des p-Methylchinaldins wurde von Kahlbaum geliefertes p-Toluidin und Paraldehyd benutzt.

Nach den Angaben von O. Doebner und v. Miller[1]) wurden p-Toluidin, Paraldehyd und rohe Salzsäure in den Mengenverhältnissen 2 : 3 : 4 auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Aus der Reaktionsmasse wurde mit Kali die Base abgeschieden, mit Wasserdämpfen übergetrieben, in Aether aufgenommen und der fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei der wiederholten Darstellung der Base besonders in grösseren Mengen erwies es sich als vorteilhaft, zunächst mit der berechneten Menge Salzsäure das salzsaure p-Toluidin darzustellen und erst nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes den Paraldehyd hinzuzufügen. Auch die nun eintretende Reaktion, die bald an der Braunfärbung des Paraldehyds und an dem Verschwinden des Bodenkörpers sichtbar wird, geht unter einer immerhin beträchtlichen Wärmeentwickelung vor sich, besonders wenn sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade noch unterstützt wird. Der Paraldehyd gerät dabei leicht ins Sieden. Daher ist es für alle Fälle ratsam, den Kolben mit einem Rückflusskühler zu versehen. Auch empfiehlt es sich das Wasserbad nicht von vorherein anzuheizen.

[1]) Ber. 16,2464.

Am günstigsten gestalteten sich die Ausbeuten (etwa 33 %), wenn die Temperatur während der etwa 2—3 Stunden dauernden Reaktionszeit 40—50° nicht überstieg. Höhere Temperatur und längere Reaktionsdauer verschmieren das Reaktionsprodukt und liefern einen grösseren Nachlauf.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Base mit Kali abgeschieden und in Aether aufgenommen. Die Wasserdampfdestillation unterblieb, da sie sehr zeitraubend und für die Ausbeute ohne besonderen Wert ist.

Die aetherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde mit Kali getrocknet und dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 266 bis 267° geht die reine Base über, die bei längerem Stehen an der Luft zu zentimeterlangen, starken, farblosen Prismen erstarrt und dann bei etwa 60° schmilzt. Sie riecht ausgesprochen nach Anis. Ein genaues Fraktionieren der Base war nicht mehr nötig; denn auch aus Vor- und Nachlauf zwischen 255 und 279° krystallisierten, nachdem die Lösungen mit einem Krystalle geimpft waren, nach ein bis zwei Tagen noch grössere Mengen der Base aus.

Um Wiederholungen zu vermeiden, will ich hier einige für meine Kondensationen allgemein giltige Bemerkungen folgen lassen.

Die angewandten Aldehyde wirkten auf das p-Methylchinaldin sämtlich nach dem Prinzip, dass sich ein Molekül Aldehyd unter Wasseraustritt vereinigte. Bei allen Kondensationen wurde ein Körnchen Chlorzink, das zwar nicht unbedingt nötig war, aber Eintreten und Verlauf der Reaktion wesentlich beschleunigte, als Kondensationsmittel angewandt. Sie wurden sämtlich in einem Kölbchen, im Oelbade ausgeführt.

Die Ausbeuten betrugen etwa 50 %.

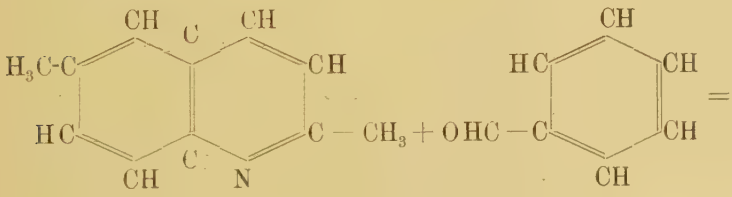
Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Ladenburg möchte ich nun, um die Benennung meiner Körper zu vereinfachen, analog dem aus der Kondensation von

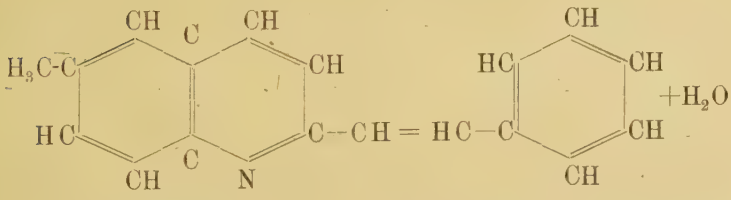
α-Picolin und Benzaldehyd resultierenden Stilbazol, für den aus der Kondensation von Chinaldin mit Benzaldehyd resultierenden Körper den Namen α-Irazol — abgeleitet von Iris, um an das Lichtbrechungsvermögen der hierher gehörenden krystallisierten Basen zu erinnern, — vorschlagen. Das Kondensationsprodukt von p-Methylchinaldin mit Benzaldehyd würde demnach den Namen

p-Methyl-α-Irazol führen.

Molekulare Mengen p-Methylchinaldin und Benzaldehyd wurden etwa 10 Minuten auf 160 bis 170° erhizt. Beim Erkalten wurde der Kölbcheninhalt fest. Zur Entfernung der nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien und der entstandenen Aldehydschmieren wurde die Reaktionsmasse mehrere Male mit heissem Aether gewaschen und der Rückstand abfiltriert.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war die Base dann analysenrein und schmolz bei 137°. Ihre Entstehungsweise ist aus folgendem Formelbilde ersichtlich.





Aus Alkohol krystallisiert die Base in schönen, grossen, farblosen, stark lichtbrechenden Prismen. Sie ist ausserdem in Chloroform und Aceton löslich, in Wasser, Benzol, Ligroïn unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1424 gr. Substanz ergaben:
0,4635 gr. CO_2
0,0782 gr. H_2O

0,1537 gr. Substanz lieferten bei 20° und 744 mm. Druck 7,7 ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}N$	
C % = 88,16	88,40
H % = 6,12	6,15
N % = 5,71	5,71

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{15}N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 281,6).

Die alkoholische Lösung der reinen Base wurde mit Salzsäure versetzt. Dabei fiel das salzsaure p-Methyl-α-Irazol in grünlich-gelben, mikroskopischen Nadeln aus. Das Salz wurde aus schwach salzsaurem Alkohol umkrystallisiert und mit Alkohol und Aether auf dem Filter gewaschen. Es ist in Wasser und Aether unlöslich, in Salzsäure wenig, in Alkohol leicht löslich.

Die Schmelzpunktsbestimmung ergab, dass die lufttrockne, analysenreine Substanz bei 215° anfing sich zu bräunen und bei 243° schmolz.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte aus

0,1523 gr. Substanz
0,4284 gr. CO_2
0,0776 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}N \cdot HCl$	
C % = 76,73	76,16
H % = 5,73	5,71

Das Golddoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 585,2)

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des reinen salzsauren Salzes mit Goldchlorid im Ueberschuss fiel das Golddoppelsalz als gelber Niederschlag aus. Nach dem Aufkochen krystallisierte es beim Erkalten der filtrierten Lösung in langen, gelben Nadeln aus, die in Wasser und Aether unlöslich sind.

Der Schmelzpunkt des lufttrocknen Salzes liegt bei 215°.

Die Goldbestimmung ergab in

0,0872 gr. Substanz
0,0294 gr. Au

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)AuCl_3$	
Au % = 33,69	33,71

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 899,8).

Das Doppelsalz fälll als amorphes, gelbes Pulver, wenn man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt. Bei dem Versuche es umzukrystallisieren widerstrebte es allen Lösungsmitteln. Es wurde daher aus analysenreinem salzsaurem Salze dargestellt und nur auf dem Filter mit Alkohol und Aether gewaschen.

Ein Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden, da das Salz bei 279° anfängt sich zu zersetzen und dann verkohlt ohne zu schmelzen.

Die Platinanalyse wies in

0,1275 gr. Substanz
0,0277 gr. Pt auf.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
Pt % = 21,65	21,73

Das Quecksilberdoppelsalz
$C_{18}H_{15}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$
(Mol-Gew. = 552,8).

Aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes fiel beim Versetzen mit Merkurichlorid ein gelber Niederschlag, der sich wenig in heissem Wasser und garnicht in Aether löste. Aus Alkohol konnte er umkrystallisiert werden und wurde daraus in derben Prismen von grünlich gelber Farbe erhalten.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 223°, doch beginnt er schon bei 212° sich braun zu färben.

Die Verbrennung ergab auf das Quecksilberdoppelsalz stimmende Resultate.

0,1754 gr. Substanz lieferten:
0,2513 gr. CO_2
0,0504 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$	
C % = 39,07	39,07
H % = 2,91	3,22

Das Pikrat.
$C_{18}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$
(Mol.-Gew. = 474,2).

Das Pikrat wird aus der alkoholischen Lösung der Base mittels einer alkoholischen Pikrinsäurelösung als gelber, flockiger Niederschlag gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert wird es in fächerförmig verwachsenen gelben Nadeln erhalten.

Das Salz ist in Wasser und Aether unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 234°. Zur Identifizierung des Salzes wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht, bei der

0,1825 gr. Substanz bei 15° und 746 mm. Druck 17,8 ccm. N ergaben.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$	
N % = 11,21	11,35

Einwirkung von Brom auf das p-Methyl-α-Irazol

Wenn man zu der alkoholischen Lösung der Base einige Tropfen Brom hinzufügt, so fällt ein rötlich-gelbes Pulver aus, wohl ein Perbromid, das sich sehr leicht zersetzt, und das nicht analysenrein zu erhalten war. Schon bei längerem Stehen in der Kälte entfärbten sich Bodenkörper und alkoholische, bromhaltige Lösung. Beim Erwärmen mit bromhaltigem Alkohol löst sich die rötliche Fällung wieder auf und beim Erkalten der Lösung krystallisiert dann in farblosen Blättchen das Dibromid aus.

Das Salz ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Aus Alkohol umkrystallisiert und getrocknet zeigte es den Schmelzpunkt 169°.

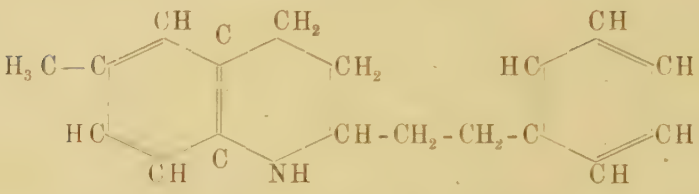
Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1376 gr. Substanz lieferten:
0,2688 gr. CO_2
0,0460 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}NBr_2$	
(Mol.-Gew. = 405,1)	
C % = 53,33	53,38
H % = 3,73	3,74

Die Base nahm bei der nach bekannter Weise vollzogenen Reduktion mit Natrium und Alkohol, wie er-

wartet, sechs Wasserstoffatome auf. Ihre Strukturformel sieht demnach folgendermassen aus:



Analog der Bezeichnung des reduzierten Stilbazols — Stilbazolin — würde ihr der Name:

p-Methyl-α-Irazolin

zukommen.

Die aus dem Reaktionsprodukt nach Entfernung des Alkohols mit Aether extrahierte Base war ölig. Sie ging unter 25 mm. Druck bei cca. 254° über. Nach längerem Stehen im Vakuum wurde sie in grauen starken Nadeln erhalten. Zur Reinigung wurde die Base in Aether umkrystallisiert und dabei in derben, langen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 66° gewonnen.

Die Base ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn und Chloroform sehr leicht löslich.

Die Analyse bestätigte die Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen.

Aus

0,1818 gr. Substanz wurden
0,5726 gr. CO_2
0,1366 gr. H_2O

erhalten.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{21}N$	
(Mol.-Gew. = 251,2)	
C % = 85,99	85,80
H % = 8,44	8,42

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{21}N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 287,7).

Die alkoholische Lösung der Base gab mit Salzsäure vermischt eine weisse Fällung, die sich leicht in Alkohol wieder löste. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierte in schönen, weissen, kleinen Nadeln das salzsaure Sals aus.

Es zersetzt sich mit Wasser leicht unter Braunfärbung.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 210°; doch tritt bei langsamem Erhitzen schon bei 150° Braunfärbung, bei raschem Erhitzen bei 202° bemerkbares Sintern auf.

Lösungsversuche in Aether und Salzsäure verliefen resultatlos.

Die Analyse lieferte aus

0,2223 gr. Substanz
0,6109 gr. CO_2
0,1499 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{18}H_{21}N \cdot HCl$	Gefunden:
C % = 75,22	74,90
H % = 7,74	7,56

Die Benzoylverbindung.

$C_{18}H_{20}N \cdot OCH_5C_6$

Als sekundäre Base musste das p-Methyl-α-Irazolin mit Säurechloriden eine Verbindung eingehen. Ich gewann auch tatsächlich, als ich molekulare Mengen von Base und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung mit überschüssiger Natronlauge schüttelte, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, nach dem Abheben und Eindampfen der Aetherschicht einen festen Körper, der aus Alkohol umkrystallisiert feine, weisse Nadeln bildete.

Der Schmelzpunkt liegt bei 102°.

Das Resultat der Analyse

0,1423 gr. Substanz ergaben bei 19° und 754 mm. Druck 4,85 ccm. N. —

stimmte auf obige Formel.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{20}N \cdot OCH_3C_6$	
N % = 3,96	3,93

—

Ueber-p-Methyl-α-m-Nitro-Irazol.

$C_{15}H_{11}N_2O_2$

(Mol.-Gew. = 290,2)

Die Darstellung der Base erfolgte aus p-Methylchinaldin und m-Nitrobenzaldehyd analog derjenigen von p-Methyl-α-Irazol. Die bei der Kondensation entstandenen Schmieren wurden mit Aether herausgelöst, worauf ein schwach gelb gefärbter Körper hinterblieb.

Lösungsversuche mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigesther und Amylalkohol erwiesen sich als erfolglos. In grossen Mengen kochenden absoluten Alkohols löst sich die Base in geringen Mengen, ebenso in Nitrobenzol. In Pyridin und Anilin ist sie in der Hitze leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösungsmittel in büschelförmig verwachsenen, starken, gelben Nadeln aus.

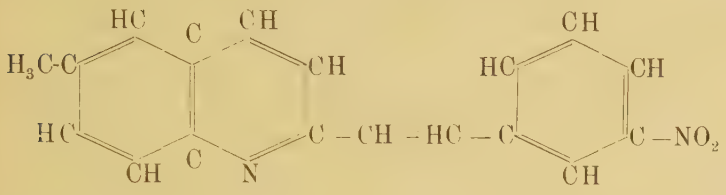
Zur Analyse wurde die Base aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und dabei in kurzen, starken Prismen von gelber Farbe erhalten, die bei 201° schmelzen.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Werte:

0,1075 gr. Substanz ergaben:
0,2941 gr. CO_2
0,0463 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2$	
C % = 74,43	74,25
H % = 4,86	4,78

Die Entstehungsweise und das Resultat der Analyse weisen dem Körper folgende Strukturformel zu:



entstanden aus

$$C_{11}H_{11}N + C_7H_5NO_3$$

unter Abspaltung von einem Molekül H_2O

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 326,7).

Beim Kochen der Base mit stark salzsaurem Alkohol verwandelt sich die gelbgefärbte Base in das etwas leichter lösliche, grün gefärbte salzsaure Salz. Auch hier versagen die meisten Lösungsmittel bis auf absoluten mit konzentrierter Salzsäure versetzten Alkohol, in dem sich das Salz noch ziemlich schwer und in geringen Mengen löst. Beim Erkalten dieser Lösung fällt das Salz in grüngelben, kleinen Prismen aus, die lufttrocken bei etwa 257° beginnen sich braun zu färben und bei etwa 300° noch nicht geschmolzen sind.

Bei der Verbrennung erhielt ich aus

0,1555 gr. Substanz
0,3756 gr. CO_2
0,0652 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$	
C % = 66,12	65,99
H % = 4,62	4,70

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 990)

Analysenreines salzsaures Salz wurde mit absolutem Alkohol in der Hitze gelöst und mit Platinchlorid in gleichem Lösungsmittel versetzt, bis das sehr schwer lösliche Platindoppelsalz ausgefällt war. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Alkohol und Aether und Trocknen zeigte es sich, dass der schwach orange gefärbte neue Körper aus mikroskopisch kleinen Nädelchen besteht.

Das Salz verändert sich beim Erhitzen bis auf etwa 300° nicht. Es ist unlöslich in Aether und Wasser, und in salzsaurem und absolutem Alkohol sehr wenig löslich.

Die Bestimmung des Platingehaltes ergab in

0,1216 gr. Substanz
0,0618 gr. Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt % = 19,67	19,68

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl$

(Mol.-Gew. = 597,9).

Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid in Salzsäure löst sich der Bodenkörper allmählich auf. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Quecksilberdoppelsalz in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 254° schmelzen.

Das Salz ist in Wasser und Aether unlöslich, in Salzsäure und Alkohol löslich.

Bei der Verbrennung erhielt ich aus

0,1449 gr. Substanz
0,1910 gr. CO_2
0,0328 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$	
C % = 36,13	35,96
H % = 2,53	2,54

Das Pikrat

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$

(Mol.-Gew. = 519,3).

Die Base wurde mit Pikrinsäure in absolutem Alkohol gekocht und die Lösung abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich flockig in mikroskopischen gelben Nädelchen das Pikrat aus, das aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die lufttrockene Substanz zeigte dann den Schmelzpunkt 271°.

In Wasser und Aether ist das Salz unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen. Aus

0,1233 gr. Substanz gewann ich
0,2025 gr. CO_2
0,0364 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$	
C % = 55,46	55,26
H % = 3,29	3,31

Das Dibromid

$C_{18}H_{14}N_2O_2Br_2$

(Mol.-Gew. = 450,1).

Versetzt man die Lösung der Base in absolutem Alkohol mit einigen Tropfen Brom, so scheidet sich nach dem Erkalten das Dibromid in schwach gelblich gefärbten mikroskopischen Nädelchen aus.

Das Salz ist in Wasser und Aether unlöslich und wurde bei einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 209°, bei 205° beginnt es sich zu bräunen.

Die Verbrennung lieferte auf

0,1750 gr. Substanz
0,3102 gr. CO_2
0,0529 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2Br_2$	
C % = 47,99	48,41
H % = 3,13	3,39

Verschiedene Versuche das p-Methyl-α-m-Nitro-Irazol zu reduzieren verliefen wohl wegen des Widerstrebens gegen alle Lösungsmittel resultatlos. Die Löslichkeit der Base in Anilin veranlasste sogar einige freilich erfolglose Versuche, die Reduktion mit Natrium und Anilin durchzuführen.

Ueber p-Methyl-α-p-Oxy-Irazol.

$C_{18}H_{15}NO$
(Mol.-Gew. = 261,2)

Die Kondensation von p-Methylchinaldin mit p-Oxybenzaldehyd erfolgte in der schon früher beschriebenen Weise. Die Base resultierte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in langen seideglänzenden, schwach grün gefärbten Nadeln. Sie schmilzt lufttrocken bei 249°, und löst sich in Wasser und Aether schwer, in Alkokol, Aceton und Chloroform leicht.

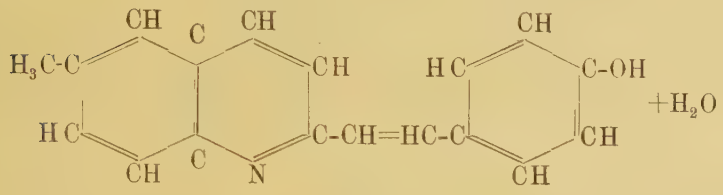
Die Verbrennung gab Resultate, die mit den für p-Oxybenziliden-p-Methylchinaldin berechneten übereinstimmten. In

0,1242 gr. Substanz fand ich
0,3770 gr. CO_2
0,0634 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}NO$	
C % = 82,69	82,77
H % = 5,78	5,73

Danach formuliert sich die Entstehung des Körpers wie folgt:

$$C_{11}H_{11}N + C_6H_4OH \cdot COH =$$



Die Salze dieser Base wurden in ganz normaler Weise, wie die des p-Methyl-α-Irazol, erhalten.

Das salzsaure Salz

$C_{18}H_{15}NO \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 297,7)

besteht aus ziegelroten, langen Nadeln. Es ist in Aether unlöslich, in Wasser, Salzsäure und Alkohol mit aufsteigenden Werten löslich. Erhitzen bis 300° verändert das Aussehen nicht. Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung fand ich in

0,1925 gr. Substanz
0,5118 gr. CO_2
0,0920 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{18}H_{15}NO \cdot HCl$	Gefunden:
C % = 72,89	72,56
H % = 5,41	5,36

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 932,0).

Die kleinen gelben Nädelchen sind in Aether unlöslich, in Wasser und Salzsäure schwer, in Alkohol leichter

löslich; sie bräunen sich bei 249° und sind bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Platinbestimmung ergab in

0,1131 gr. Substanz
0,0240 gr. Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$(N_{18}H_{15}NO\cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt % + 20,90	21,21

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{18}H_{15}NO\cdot HCl\cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 568,9)

wird in kleinen orangefarbenen Nadeln erhalten, die in Aether wenig, in Alkohol, Wasser und Salzsäure leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 262°. Die Verbrennung lieferte aus:

0,1152 gr. Substanz
0,1597 gr. CO_2
0,0291 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}NO\cdot HCl\cdot HgCl_2$	
C % = 37,95	37,81
H % = 2,83	2,83

Das Pikrat

$C_{18}H_{15}NO\cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$

(Mol.-Gew. = 490,3)

konnte nur durch rasches Arbeiten und Umkrystallisieren im Vakuum rein dargestellt werden. Es besteht aus rötlich-braunen Nadeln, die bei 251° schmelzen, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich sind und sich mit Wasser zersetzen.

Bei der Verbrennung erhielt ich aus

0,1184 gr. Substanz
0,2540 gr. CO_2
0,0391 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}NO \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$	
C % = 58,74	58,51
H % = 3,69	3,78

Das Dibromid

$C_{18}H_{15}NOBr_2$

(Mol.-Gew. = 421,1)

ist ein in gelben Nadeln krystallisierender in Aether wenig in Alkohol leicht löslicher Körper, der sich mit Wasser leicht zersetzt und bei 265 –66° schmilzt, nachdem er sich schon bei 255° braun zu färben begonnen hat.

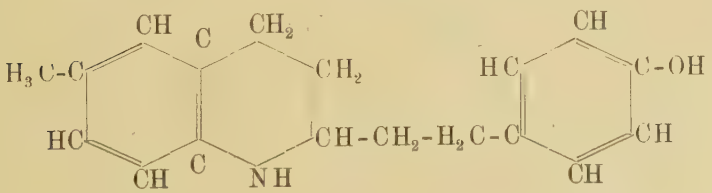
Die Verbrennung lieferte von

0,1643 gr. Substanz
0,3094 gr. CO_2
0,0515 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}NOBr_2$	
C % = 51,29	51,39
H % = 3,58	3,51

Die Reduktion mit Natrium und Alkohol lieferte auch hierzu einen um sechs Wasserstoffatome reicheren Körper, das:

p-Methyl-α-p-Oxy-Irazolin



Die anfangs ölige, geruchlose Base erstarrte nach einiger Zeit und wurde aus Alkohol dann in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol löslich.

Sie schmilzt zwischen 101—102°.

Bei der Analyse erhielt ich aus

0,1135 gr. Substanz
0,3359 gr. CO_2
0,0801 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{21}NO$	
(Mol.-Gew. = 267,2)	
C % = 80,84	80,75
H % = 7,92	7,91

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{21}NO \cdot HCl$
(Mol.-Gew. = 303,7)

besteht aus hellgelben Nadeln, die nach voraufgehendem Sintern bei 257° schmelzen und in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Die Analyse ergab in:

0,1165 gr. Substanz:
0,3040 gr. CO
0,0727 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{21}NO \cdot HCl$	
C % = 71,12	71,16
H % = 7,31	6,99

Das Pikrat

$C_{18}H_{21}NO \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$

(Mol.-Gew. = 496,35).

Der in langen gelben Nadeln krystallisierende Körper schmilzt bei 271°. Er ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Bei der Analyse fand ich in 0,1821 gr. Substanz bei 20° und 756 mm. Druck 17,76 ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{21}NO \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$	
N % = 11,31	11,30

Ueber p-Methyl-α-p-Methyl-Irazol.

Betreffs der Darstellung auch dieser Base verweise ich auf die Gewinnung von p - Methyl - α - Irazol. Die Reinigung der Base erfolgte hier vorteilhaft über das salzsaure Salz. Die heisse Lösung der Base wurde zu diesem Zwecke mit Salzsäure versetzt, rasch abgekühlt und das salzsaure Salz abgesaugt. Dieses Salz ergab in alkoholischer Lösung mit Natronlauge in die Base zurück verwandelt ein vollkommen analysenreines Präperat, das in sehr schönen, grossen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln erhalten wurde.

Die lufttrockene Substanz schmilzt bei 174°, sie ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol leicht löslich.

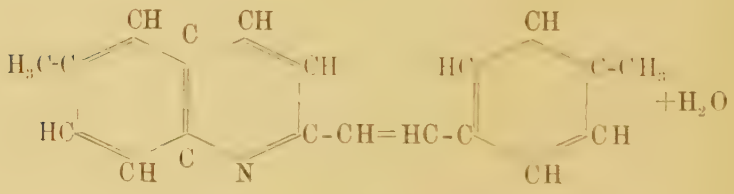
Bei längerem Stehen an der Luft färbt sich die alkoholische Lösung rötlich und zeigt schwach blaue Fluorescenz.

Die Verbrennung lieferte aus:

0,1541 gr. Substanz
0,4984 gr. CO_2
0,0906 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{17}N$	
C % = 87,96	88,26
H % = 6,59	6,59

Die Bildungsweise der Base stellt folgende Strukturformel dar.



Das salzsaure Salz

$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 295,7)

wurde in schönen, gelben Nadeln aus Alkohol analysenrein erhalten.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes begann das Salz bei 230° zu sintern und schmolz bei 251°.

Es ist in Aether und Wasser unlöslich, in Salzsäure wenig in Alkohol leicht löslich.

Die Analyse ergab in:

0,1655 gr. Substanz
0,4679 gr. CO_2
0,0899 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$	
C % = 77,20	77,19
H % = 6,13	6,09

Das Golddoppelsalz

$(C_{19}H_{17}N \cdot HCl)AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 599,3)

besteht aus gelbroten nadelförmigen Krystallen.

Es schmilzt bei 227°, ist in Aether und Wasser unlöslich, in Salzsäure und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leicht löslich.

Die Goldbestimmung ergab in:

0,3791 gr. Substanz

0,1250 gr. Au

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
Au % = 32,91	32,98

Das Platindoppelsalz

$(C_{19}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 928,0)

ist ein amorphes gelbes Pulver. Es ist in Wasser, Aether, Salzsäure unlöslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich.

Die lufttrockene Substanz schmilzt bei 282°, nachdem sie bei 270° bereits braun geworden ist.

Die Platinbestimmung ergab auf das Platindoppelsalz stimmende Werte.

0,1096 gr. Substanz lieferten:

0,0234 gr. Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{19}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt % = 20,99	21,32

Das Quecksilberdoppelsalz

$C_{19}H_{17}N \cdot HClHgCl_2$

(Mol.-Gew. = 566,9)

krystallisiert aus Alkohol in rein gelben Nadeln aus, die nach dem Trocknen zwischen 209—210° glatt schmelzen.

Es ist in Aether und Wasser unlöslich, in Salzsäure wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

Seine Reinheit zeigte folgendes Analysenergebnis:

0,1318 gr. Substanz enthielten
0,1953 gr. CO_2
0,0370 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{17}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$	
C % = 40,22	40,49
H % = 3,19	3,15

Das Dibromid.

$C_{19}H_{17}NBr_2$

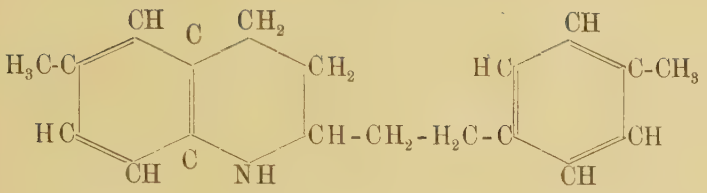
(Mol.-Gew. 419,1).

wird aus Alkohol in büschelförmig verwachsenen, kleinen, gelben Tafeln von rhombischem habitus erhalten. Es schmilzt bei 167°, ist in Wasser, Aether, Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol unlöslich und wenig in Alkohol, mehr in bromhaltigem Alkohol löslich. Die Analyse wies nach, dass sich zwei Atome Brom an die Base angelagert haben. Aus

0,1185 gr. Substanz erhielt ich
0.2364 gr. CO_2
0,0431 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{17}NBr_2$	
C % = 54,40	54,48
H % = 4,08	4,07

Ladenburgs Reduktionsmethode erwies sich auch hier als erfolgreich. Die Ausbeuten an der reduzierten Base



dem p-Methyl-α-p-Methyl-Irazolin, waren sogar entgegen den bisherigen Erfahrungen, welche diese Reduktionsmethode weniger bei Chinolin- als bei Pyridinbasen angebracht erscheinen liessen, äusserst günstig, sie betrugen etwa 85 % der Theorie.

Beim Verdampfen des ätherischen Auszuges des Reaktionsproduktes blieb eine ölige klare Masse zurück, die beim Schütteln mit wenig Aether allmählich fest wurde. Nachdem sie abgesaugt und mit Alkohol und Aether auf dem Filter gewaschen worden war, blieb ein grünlichweisses, körniges Pulver zurück. Aus Alkohol umkrystallisiert wurde die reduzierte Base in schwach grünlichen, kurzen, spitzen, an der Basis breiten, mikroskopischen Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 68°. Alkohol, Ligroïn, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff sind Lösungsmittel.

Bei der Analyse erhielt ich aus:

0,1261 gr. Substanz
0,3965 gr. CO_2
0,0988 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{23}N$	
(Mol.-Gew. = 265,2)	
C % = 85,94	85,81
H % = 8,75	8,76

Das salzsaure Salz

$C_{19}H_{23}N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 301,7)

krystallisiert in grüngelben Nadeln aus Alkohol aus. Es färbt sich bei 220° rotbraun, schmilzt bei 232° und ist in Alkohol und Salzsäure löslich.

Die Analyse ergab in:

0,1542 gr. Substanz
0,4267 gr. CO_2
0,1107 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{19}H_{23}N \cdot HCl$	Gefunden:
C % = 75,57	75,45
H % = 8,02	8,05

Das Platindoppelsalz

$(C_{19}H_{23}N \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 940,0)

ist ein gelbes, amorphes Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist.

Das lufttrockene Salz schmilzt bei 224°, färbt sich aber vorher schon braun.

Die Platinbestimmuug lieferte aus:

0,1005 gr. Salz
0,0208 gr. Pt.

Berechnet für: $(C_{19}H_{23}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt % = 20,72	20,70

Die Benzoylverbindung.

$C_{19}H_{22}N \cdot OCH_5C_6$

(Mol.-Gew. = 369,25).

Nach Schotten-Baumann wurde auch hier, wie schon beim p-Methyl-α-Irazolin, die Benzoylverbindung erhalten. Die Gewinnung und Reindarstellung geschah in der schon früher beschriebenen Weise. Zum Umkrystallisieren kann auch Alkohol benutzt werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 75°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,0988 gr. Substanz enthielten:
0,3058 gr. CO_2
0,0652 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{19}H_{22}N \cdot OCH_5C_6$	Gefunden:
C % = 84,50	84,41
H % = 7,37	7,40.

Lebenslauf.

Ich, Georg, Joseph, Fritz Gasda, ev. Konfession, wurde am 18. Januar 1877 zu Pless O./S. als Sohn des verstorbenen Restaurateurs Joseph Gasda und seiner Ehefrau Marie, geb. Proske, geboren.

Zuerst besuchte ich die Volksschule, dann bis zum Jahre 1893 die Schwabe-Priesemuth-Stiftung zu Goldberg i. Schl., bis Ostern 1900 das Königliche Friedrichs-Gymnasium zu Breslau und bis Michaelis 1900 das Gymnasium zu Patschkau, das ich mit dem Zeugnis der Reife verliess. Von da an widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität zu Breslau. Hier bestand ich am 1. März 1902 das Verbandsexamen.

Im Herbst 1903 war ich 2 Monate vertretungsweise im Laboratorium für landwirtschaftliche Pflanzenproduktionslehre als Assistent tätig.

Vom 15. Oktober bis zum 15. April war ich Privatassistent bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ladenburg. Am 3. Mai 1905 bestand ich das Examen rigorosum. Seit dem 1. Mai desselben Jahres bin ich Assistent am milchwirtschaftlichen Institut zu Proskau.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Frech, Herz, Hintze, Ladenburg, O. E. Meyer, Neumann, Sachs, Scholtz, Semrau, Stern.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Grignard'sche Reaktion ist als eine typisch katalytische aufzufassen.
2. Die Tafel'sche Reduktionsmethode ist ebenso wenig wie alle anderen allgemein anwendbar.
3. Greenockit, Wurtzit und Rotnickelkies sind hexagonal-hemimorph (nicht trigonal).